

cor to DE 198 55 249



no US

PCT
WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM
Internationales Büro
INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation 7 : D21H 21/12, D21C 3/28, B01D 19/04		A1	(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 00/08254
			(43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 17. Februar 2000 (17.02.00)
(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP99/05168		(81) Bestimmungsstaaten: CA, JP, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).	
(22) Internationales Anmeldedatum: 20. Juli 1999 (20.07.99)			
(30) Prioritätsdaten: 198 35 968.3 8. August 1998 (08.08.98) DE		Veröffentlicht <i>Mit internationalem Recherchenbericht.</i>	
(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): BASF AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; D-67056 Ludwigshafen (DE).			
(72) Erfinder; und			
(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): DYLLICK-BRENNINGER, Rainer [DE/DE]; Weinheimer Strasse 44, D-69469 Weinheim (DE). GLAS, Günther [DE/DE]; Auf der Höhe 12, D-67149 Meckenheim (DE). LORENCAK, Primoz [SI/DE]; Göteborger Weg 37, D-67069 Ludwigshafen (DE). HEGER, Robert [DE/DE]; Liegnitzerstrasse 3, D-69124 Heidelberg (DE). OETTER, Günter [DE/DE]; Hans-von-Marcus-Strasse 21, D-67227 Frankenthal (DE).			
(74) Gemeinsamer Vertreter: BASF AKTIENGESELLSCHAFT; D-67056 Ludwigshafen (DE).			
(54) Title: DEFOAMER AND/OR DEAERATOR BASED ON OIL-IN-WATER DISPERSIONS			
(54) Bezeichnung: ENTSCÄUMER UND/ODER ENTLÜFTER AUF DER BASIS VON ÖL-IN-WASSER-DISPERSIONEN			
(57) Abstract			
<p>The invention relates to a defoamer and/or deaerator based on oil-in-water emulsions which contain(s), in the hydrophobic oil phase, at least one compound that acts as a defoamer and/or deaerator, and optionally contain(s) other constituents. The oil-in-water emulsions contain 0.01 to 3 wt. % of a water-soluble, amphiphilic copolymer which comprises acid groups, or they contain a water-soluble salt thereof as a stabilizer.</p>			
(57) Zusammenfassung			
<p>Entschäumer und/oder Entlüfter auf der Basis von Öl-in-Wasser-Emulsionen, die in der hydrophoben Öl-Phase mindestens eine als Entschäumer und/oder Entlüfter wirksame Verbindung und gegebenenfalls weitere Bestandteile enthalten, wobei die Öl-in-Wasser-Emulsionen 0,01 bis 3 Gew.-% eines säuregruppenaufweisenden, wasserlöslichen, amphiphilen Copolymerisats oder eines wasserlöslichen Salzes davon als Stabilisator enthalten.</p>			

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AL	Albanien	ES	Spanien	LS	Lesotho	SI	Slowenien
AM	Armenien	FI	Finnland	LT	Litauen	SK	Slowakei
AT	Österreich	FR	Frankreich	LU	Luxemburg	SN	Senegal
AU	Australien	GA	Gabun	LV	Lettland	SZ	Swasiland
AZ	Aserbaidshan	GB	Vereinigtes Königreich	MC	Monaco	TD	Tschad
BA	Bosnien-Herzegowina	GE	Georgien	MD	Republik Moldau	TG	Togo
BB	Barbados	GH	Ghana	MG	Madagaskar	TJ	Tadschikistan
BE	Belgien	GN	Guinea	MK	Die ehemalige jugoslawische Republik Mazedonien	TM	Turkmenistan
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland	ML	Mali	TR	Türkei
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	MN	Mongolei	TT	Trinidad und Tobago
BJ	Benin	IE	Irland	MR	Mauretanien	UA	Ukraine
BR	Brasilien	IL	Israel	MW	Malawi	UG	Uganda
BY	Belarus	IS	Island	MX	Mexiko	US	Vereinigte Staaten von Amerika
CA	Kanada	IT	Italien	NE	Niger	UZ	Usbekistan
CF	Zentralafrikanische Republik	JP	Japan	NL	Niederlande	VN	Vietnam
CG	Kongo	KE	Kenia	NO	Norwegen	YU	Jugoslawien
CH	Schweiz	KG	Kirgisistan	NZ	Neuseeland	ZW	Zimbabwe
CJ	Côte d'Ivoire	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	PL	Polen		
CM	Kamerun	KR	Republik Korea	PT	Portugal		
CN	China	KZ	Kasachstan	RO	Rumänien		
CU	Kuba	LC	St. Lucia	RU	Russische Föderation		
CZ	Tschechische Republik	LI	Liechtenstein	SD	Sudan		
DE	Deutschland	LK	Sri Lanka	SE	Schweden		
DK	Dänemark	LR	Liberia	SG	Singapur		
EE	Estland						

Entschäumer und/oder Entlüfter auf der Basis von Öl-in-Wasser-Dispersionen

5 Beschreibung

Die Erfindung betrifft Entschäumer und/oder Entlüfter auf der Basis von Öl-in-Wasser-Dispersionen, die in der hydrophoben Öl-Phase mindestens eine als Entschäumer und/oder Entlüfter wirksame
10 Verbindung und gegebenenfalls weitere Bestandteile enthalten.

Aus der EP-A-0 149 812 sind Entschäumer auf der Basis von Öl-in-Wasser-Emulsionen bekannt, die 0,05 bis 5 Gew.-% eines hochmolekularen, wasserlöslichen Homo- oder Copolymerisates von Acryl-
15 säure, Methacrylsäure, Acrylamid oder Methacrylamid als Stabilisator enthalten. Die Ölphase der Emulsionen enthält beispielsweise als entschäumend wirkende Verbindungen einen C₁₂-C₂₆-Alkohol, Destillationsrückstände, die bei der Herstellung von Alkoholen mit einer höheren Kohlenstoffzahl durch Oxosynthese oder nach
20 dem Ziegler-Verfahren erhalten werden und die gegebenenfalls noch alkoxyliert sind. Weitere entschäumend wirkende Substanzen sind beispielsweise Fettsäureester von C₁₂-C₂₂-Carbonsäuren mit einem 1- bis 3-wertigen C₁- bis C₁₈-Alkohol und/oder Kohlenwasserstoffe mit einem Siedepunkt oberhalb von 200°C oder Fettsäuren mit 12 bis
25 22 C-Atomen. Der mittlere Teilchendurchmesser der Ölphase der Öl-in-Wasser-Emulsionen beträgt 0,5 bis 15 µm.

Aus der DE-A-30 01 387 sind wäßrige emulgatorhaltige Öl-in-Wasser-Emulsionen bekannt, die höherschmelzende aliphatische Alko-
30 hole und bei Raumtemperatur flüssige Kohlenwasserstoffe enthalten. Die Ölphase der Öl-in-Wasser-Emulsionen kann gegebenenfalls noch weitere als Entschäumer wirkende Komponenten enthalten, z.B. höherschmelzende nichtaromatische Kohlenwasserstoffe, Fettsäuren oder deren Derivate, wie beispielsweise Fettsäureester, Bienen-
35 wachs, Karnaubawachs, Japanwachs und Montanwachs.

Aus der EP-A-0 531 713 sind Entschäumer auf der Basis von Öl-in-Wasser-Emulsionen bekannt, deren Öl-Phase einen Alkohol mit mindestens 12 C-Atomen, Fettsäureester aus Alkoholen mit mindestens
40 22 C-Atomen und C₁- bis C₃₆-Carbonsäuren, oder Fettsäureester von C₁₂- bis C₂₂-Carbonsäuren mit 1- bis 3-wertigen C₁- bis C₁₈-Alkoholen oder einen Kohlenwasserstoff mit einem Siedepunkt oberhalb von 200°C bzw. Fettsäuren mit 12 bis 22 C-Atomen in Kombination mit Polyglycerinestern enthält, die durch eine mindestens 20 %ige
45 Veresterung von Polyglycerinmischungen mit mindestens einer Fettsäure mit 12 bis 36 C-Atomen erhältlich sind. Auch diese Öl-in-

Wasser-Emulsionen sind mit Hilfe eines wasserlöslichen Emulgators stabilisiert.

Aus der EP-A-0 662 172 sind Entschäumer auf der Basis von Wasser-
5 in-Öl-Emulsionen bekannt, die beispielsweise in Papierfabriken
als Entschäumer eingesetzt werden und die auch bei höheren Temperaturen der Wasserkreisläufe noch ausreichend wirksam sind. Solche Entschäumer enthalten in der Ölphase

- 10 (a) Fettsäureester aus C₁₂- bis C₂₂-Carbonsäuren mit 1- bis 3-wertigen C₁- bis C₂₂-Alkoholen,
- (b) Polyglycerinester, die durch mindestens 20 %ige Veresterung von Polyglycerinen, die mindestens 2 Glycerineinheiten auf-
15 weisen, mit mindestens einer C₁₂- bis C₃₆-Fettsäure erhältlich sind und
- (c) Fettsäureester aus C₁₂- bis C₂₂-Carbonsäuren und Polyalkylenglykolen, wobei die Molmasse der Polyalkylenglykole bis zu
20 5000 g/mol beträgt. Die hydrophobe Phase kann gegebenenfalls weitere Bestandteile wie Alkohole mit mindestens 12 C-Atomen oder Kohlenwasserstoffe mit einem Siedepunkt oberhalb von 200°C enthalten. Diese Öl-in-Wasser-Emulsionen sind ebenfalls mit Hilfe eines Emulgators stabilisiert.

25

Aus der EP-A-0 696 224 sind wäßrige Antischaummitteldispersionen bekannt, deren dispergierte Phase Fettalkohole mit Schmelzpunkten über 40°C und Ketone mit Schmelzpunkten über 45°C sowie gegebenenfalls natürliche oder synthetische Wachse mit Schmelzpunkten über
30 50°C enthält.

Aus der EP-A-0 732 134 sind Entschäumer und/oder Entlüfter auf Basis von Öl-in-Wasser-Emulsionen für wäßrige, zur Schaumbildung neigende Medien bekannt, wobei die Öl-Phase der Emulsionen

35

- (a) mindestens einen Alkohol mit mindestens 12 C-Atomen, Destillationsrückstände, die bei der Herstellung von Alkoholen mit einer höheren Kohlenstoffzahl durch Oxosynthese oder nach dem Ziegler-Verfahren erhältlich sind, oder Mischungen
40 der genannten Verbindungen und
- (b) mindestens einen Ester aus einem Zuckeralkohol mit mindestens 4 OH-Gruppen oder mindestens 2 OH-Gruppen und mindestens einer intramolekularen Etherbindung und einer Fettsäure
45 mindestens 20 C-Atomen im Molverhältnis 1 zu mindestens 1 enthält, wobei die freien OH-Gruppen dieser Ester gegebenen-

falls mit C₁₂- bis C₁₈-Carbonsäuren ganz oder teilweise verestert sind.

Die hydrophobe Phase kann gegebenenfalls weitere entschäumend wirkende Verbindungen wie Fettsäureester aus Alkoholen mit mindestens 22 C-Atomen und C₁- bis C₃₆-Carbonsäure, Polyethylenwachse, natürliche Wachse, Kohlenwasserstoffe mit einem Siedepunkt oberhalb von 200°C oder Fettsäure mit 12 bis 22 C-Atomen enthalten.

10

Um die Öl-in-Wasser-Emulsionen zu stabilisieren, benötigt man 0,1 bis 5 Gew.-% eines Emulgators. Die bekannten Öl-in-Wasser-Emulsionen haben den Nachteil, daß sie sich bei längerer Lagerung in eine Fett- und eine Wasserphase trennen. Einige der bekannten Öl-in-Wasser-Emulsionen werden dabei sogar fest und sind dadurch für die vorgesehene Anwendung unbrauchbar.

Der vorliegenden Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, Entschäumer und/oder Entlüfter auf der Basis von Öl-in-Wasser-Emulsionen zur Verfügung zu stellen, wobei die Emulsionen frei von verdickend wirkenden hochmolekularen Polymerisaten sind und eine ausreichende Lagerstabilität aufweisen.

Die Aufgabe wird erfindungsgemäß gelöst mit Entschäumern und/oder Entlüftern auf der Basis von Öl-in-Wasser-Emulsionen, die in der hydrophoben Öl-Phase mindestens eine als Entschäumer und/oder Entlüfter wirksame Verbindung und gegebenenfalls weitere Bestandteile enthalten, wenn die Öl-in-Wasser-Emulsionen 0,01 bis 3 Gew.-% eines Säuregruppen aufweisenden, wasserlöslichen, amphiphilen Copolymerisats oder eines wasserlöslichen Salzes davon als Stabilisator enthalten.

Als Entschäumer und/oder Entlüfter wirkende Verbindungen sind beispielsweise natürlich vorkommende oder synthetisch hergestellte Alkohole mit mindestens 12 C-Atomen im Molekül. Beispiele für solche Alkohole sind Myristylalkohol, Cetylalkohol, Stearylalkohol, Palmitylalkohol, Talgfettalkohol und Behenylalkohol, sowie synthetisch hergestellte Alkohole, die beispielsweise nach dem Ziegler-Verfahren durch Oxidation von Aluminiumalkylen erhältlich sind, gesättigte, geradkettige, unverzweigte Alkohole. Synthetische Alkohole werden auch durch Oxosynthese erhalten. Hierbei handelt es sich in der Regel um Alkoholgemische. Die Alkohole können beispielsweise bis zu 48 C-Atome im Molekül enthalten. Sehr wirksame Entschäumer enthalten beispielsweise Mischungen aus mindestens einem C₁₂- bis C₂₆-Alkohol und mindestens einem Fettalkohol mit 28 bis 48 C-Atomen im Molekül, vgl. EP-A-0 322 830. Anstelle der reinen Alkohole können als

- entschäumend wirkende Verbindungen auch Destillationsrückstände eingesetzt werden, die bei der Herstellung von Alkoholen mit einer höheren Kohlenstoffzahl durch Oxosynthese oder nach dem Ziegler-Verfahren erhältlich sind. Weitere Verbindungen, die als
- 5 Entschäumer und/oder Entlüfter in Betracht kommen, sind alkoxylierte Alkohole sowie alkoxylierte Destillationsrückstände, die bei der Herstellung von Alkoholen durch Oxosynthese oder nach dem Ziegler-Verfahren anfallen. Die alkoxylierten Verbindungen sind dadurch erhältlich, daß man die langkettigen Alkohole bzw.
- 10 Destillationsrückstände mit Ethylenoxid oder mit Propylenoxid oder auch mit einer Mischung aus Ethylenoxid und Propylenoxid umsetzt. Hierbei kann man zunächst Ethylenoxid und anschließend Propylenoxid an die Alkohole oder die Destillationsrückstände anlagern oder man addiert zunächst Propylenoxid und danach
- 15 Ethylenoxid. Pro OH-Gruppe des Alkohols lagert man meistens bis zu 5 mol Ethylenoxid bzw. Propylenoxid an. Besonders bevorzugt aus der Gruppe der alkoxylierten Verbindungen sind solche Reaktionsprodukte, die durch Addition von 1 oder 2 mol Ethylenoxid an 1 mol Fettalkohol bzw. Destillationsrückstand hergestellt werden.
- 20 stellt werden.

- Die obengenannten Fettalkohole mit mindestens 12 C-Atomen im Molekül werden meistens zusammen mit anderen ebenfalls als Entschäumer wirkenden Verbindungen eingesetzt. Solche Verbindun-
- 25 gen sind beispielsweise Fettsäureester von C₁₂- bis C₂₂-Carbonsäuren mit 1- bis 3-wertigen C₁-C₁₈-Alkoholen. Die Fettsäuren, die diesen Estern zugrundeliegen, sind beispielsweise Laurinsäure, Myristinsäure, Palmitinsäure, Stearinsäure, Arachinsäure und Behensäure. Vorzugsweise verwendet man Palmitinsäure oder Stearinsäure. Man kann einwertige C₁- bis C₁₈-Alkohole zur Veresterung der genannten Carbonsäuren verwenden, z.B. Methanol, Ethanol, Propanol, Butanol, Hexanol, Dodecanol und Stearylalkohol oder auch zweiwertige Alkohole einsetzen wie Ethylenglykol oder 3-wertige Alkohole, z.B. Glycerin. Die mehrwertigen Alkohole können
- 30 vollständig oder auch nur teilweise verestert sein.

- Weitere entschäumend und entlüftend wirkende Verbindungen sind Polyglycerinester. Solche Ester werden beispielsweise dadurch hergestellt, daß man Polyglycerine, die mindestens 2 Glycerinein-
- 40 heiten enthalten, mit mindestens einer C₁₂- bis C₃₆-Carbonsäure verestert. Die den Estern zugrundeliegenden Polyglycerine werden soweit verestert, daß Verbindungen entstehen, die in Wasser praktisch nicht mehr löslich sind. Die Polyglycerine erhält man beispielsweise durch alkalisch katalysierte Kondensation von
- 45 Glycerin bei höheren Temperaturen oder durch Umsetzung von Epichlorhydrin mit Glycerin in Gegenwart von sauren Katalysatoren. Die Polyglycerine enthalten üblicherweise mindestens 2 bis etwa 30,

vorzugsweise 2 bis 12 Glycerin-Einheiten. Handelsübliche Polyglycerine enthalten Mischungen aus polymeren Glycerinen, z.B. Mischungen aus Diglycerin, Triglycerin, Tetraglycerin, Pentaglycerin und Hexaglycerin und gegebenenfalls höher kondensierten Polyglycerinen. Der Veresterungsgrad der OH-Gruppen der Polyglycerine beträgt mindestens 20 bis 100, vorzugsweise 60 bis 100 %. Die zur Veresterung verwendeten langkettigen Fettsäuren können gesättigt oder auch ethylenisch ungesättigt sein. Geeignete Fettsäuren sind beispielsweise Laurinsäure, Myristinsäure, Palmitinsäure, Stearinsäure, Arachinsäure, Behensäure, Ölsäure, Hexadecensäuren, Elaidinsäure, Eicocensäuren, Dococensäuren wie Eruksäure oder sowie mehrfach ungesättigte Säuren wie Octadecendensäuren und Octatriensäuren, z.B. Linolsäure und Linolensäure sowie Mischungen der genannten Carbonsäuren. Als Entschäumer geeignete Ester von Polyglycerinen sind beispielsweise in der EP-A-0 662 772 beschrieben.

Andere als Entschäumer und/oder Entlüfter für wäßrige, zur Schaumbildung neigende Medien geeignete Verbindungen, die entweder allein oder zusammen mit mindestens einem Alkohol mit mindestens 12 C-Atomen eingesetzt werden, sind Ester aus einem Zuckeralkohol mit mindestens 4 OH-Gruppen oder mindestens 2 OH-Gruppen und mindestens einer intramolekularen Etherbindung und einer Fettsäure mit mindestens 20 C-Atomen im Molekül im Molverhältnis 1 zu mindestens 1, wobei die freien OH-Gruppen dieser Ester gegebenenfalls mit C_{12} - bis C_{18} -Carbonsäuren teilweise oder ganz verestert sind. Vorzugsweise verwendet man Ester aus Tetriten, Pentiten und/oder Hexiten mit mindestens 22 C-Atome aufweisenden Fettsäuren im Molverhältnis 1 zu mindestens 1,9. Besonders bevorzugt werden Ester aus Mannit und/oder Sorbit mit Behensäure im Molverhältnis von 1 zu mindestens 1, vorzugsweise 1 zu mindestens 1,9 eingesetzt. Außer den in Betracht kommenden Zuckeralkoholen Sorbit und Mannit eignen sich Adonit, Arabit, Xylit, Dulcit, Pentaerythrit, Sorbitan und Erythrit. Unter Zuckeralkoholen werden die aus Monosacchariden durch Reduktion der Carbonylfunktion entstehenden Polyhydroxyverbindungen verstanden, die selbst keine Zucker sind. Man kann auch die Anhydro-Verbindungen einsetzen, die aus Zuckeralkoholen durch intramolekulare Wasserabspaltung entstehen. Besonders wirksame Entschäumer und/oder Entlüfter erhält man wenn Zuckeralkohole mit C_{22} - bis C_{30} -Fettsäuren verestert werden. Sofern man die mit Zuckeralkoholen nur teilweise mit einer mindestens 20 C-Atome enthaltenden Fettsäure verestert, kann man die nicht veresterten OH-Gruppen des Zuckeralkohols mit einer anderen Carbonsäure verestern, z.B. eine C_{12} - bis C_{18} -Carbonsäure einsetzen. Ester dieser Art werden in der EP A-0 732 134 beschrieben.

Weitere als Entschäumer und/oder Entlüfter geeignete Verbindungen sind Ketone mit Schmelzpunkten oberhalb von 45°C. Sie werden meistens zusammen mit Fettalkoholen eingesetzt, deren Schmelzpunkte bei Temperaturen oberhalb von 40°C liegen. Solche Entschäumermischungen sind aus der zum Stand der Technik genannten EP A-0 696 224 bekannt.

Andere Verbindungen, die die Wirksamkeit von langkettigen Alkoholen als Entschäumer verstärken und daher auch in Entschäumermischungen eingesetzt werden, sind beispielsweise Polyethylenwachse mit einer Molmasse von mindestens 2000 sowie natürliche Wachse wie Bienenwachs oder Carnaubawachs.

Ein weiterer Bestandteil von Entschäumermischungen sind Kohlenwasserstoffe mit einem Siedepunkt oberhalb von 200°C (bestimmt bei Normaldruck). Bevorzugt eingesetzte Kohlenwasserstoffe sind Paraffinöle, z.B. die im Handel üblichen Paraffingemische, die auch als Weißöl bezeichnet werden. Außerdem kommen Paraffine in Betracht, deren Schmelzpunkt beispielsweise oberhalb von 50°C liegt.

Die oben genannten als Entschäumer und/oder Entlüfter wirksamen Verbindungen werden entweder allein oder in Mischung untereinander zur Herstellung von Entschäumer- und Entlüfterdispersionen eingesetzt. Sie können in jedem beliebigen Verhältnis miteinander gemischt werden. Das Mischen der Verbindungen und auch das Einemulgieren in Wasser erfolgt bei höheren Temperaturen. Die wirksamen Komponenten, die die Ölphase der Entschäumermischung bilden, werden beispielsweise auf Temperaturen oberhalb von 40°C, z.B. 70 bis 120°C erhitzt und unter Einwirkung von Scherkräften in Wasser emulgiert, so daß man Öl-in-Wasser-Emulsionen erhält. Hierfür verwendet man handelsübliche Vorrichtungen. Die Teilchengröße der dispergierten hydrophoben Phase beträgt beispielsweise 0,5 bis 15, vorzugsweise 0,4 bis 5 µm. Die so erhaltenen feinteiligen Öl-in-Wasser-Emulsionen werden mit Säuregruppen aufweisenden, wasserlöslichen, amphiphilen Copolymerisaten oder deren wasserlöslichen Salzen stabilisiert. Hierbei kann man beispielsweise so vorgehen, daß man zu der Öl-in-Wasser-Emulsion direkt nach dem Homogenisieren 0,01 bis 3 Gew.-%, bezogen auf die gesamte Emulsion, eines Säuregruppen aufweisenden, wasserlöslichen amphiphilen Copolymerisats oder eines wasserlöslichen Salzes davon zusetzt oder, daß man die als Entschäumer und/oder Entlüfter wirkenden Verbindungen in einer wäßrigen Lösung eines Säuregruppen aufweisenden, wasserlöslichen, amphiphilen Copolymerisats oder eines Salzes davon emulgiert. Man erhält auf diese Weise nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur lagerstabile Dispersionen. Die in Wasser dispergierte organische Phase ist zu

beispielsweise 5 bis 50, vorzugsweise 10 bis 35 Gew.-% am Aufbau der Öl-in-Wasser-Dispersionen beteiligt.

Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur wird die in Wasser emulgierte Ölphase fest, so daß man Dispersionen erhält, die lagerstabil sind.

Besonders vorteilhaft sind Entschäumerdispersionen, die 0,01 bis 3 Gew.-% eines Säuregruppen aufweisenden, wasserlöslichen, amphiphilen Copolymerisats oder eines Salzes davon und zusätzlich 0,01 bis 3 Gew.-% eines üblichen, zur Stabilisierung von Öl-in-Wasser-Dispersionen gebräuchlichen grenzflächenaktiven Stoffes enthalten. Geeignete grenzflächenaktive Stoffe sind z.B. anionische, kationische oder nichtionische Verbindungen, die mit den übrigen Stoffen der Entschäumerdispersion verträglich sind. Die als Co-Emulgator eingesetzten oberflächenaktiven Verbindungen können allein oder in Mischung untereinander verwendet werden. So kann man beispielsweise Mischungen aus anionischen und nichtionischen oberflächenaktiven Stoffen zur weiteren Stabilisierung der Entschäumerdispersionen verwenden. Die als Co-Emulgator in Betracht kommenden oberflächenaktiven Verbindungen sind in den zum Stand der Technik angegebenen Literaturstellen als Bestandteil von Entschäumerformulierungen beschrieben. Solche Co-Emulgatoren sind beispielsweise Natrium- oder Ammoniumsalze höherer Fettsäuren, alkoxylierte Alkylphenole, oxethylierte ungesättigte Öle wie Reaktionsprodukte aus einem Mol Ricinusöl und 30 bis 40 Mol Ethylenoxid, sulfierte Ethoxylierungsprodukte von Nonylphenol oder Octylphenol sowie deren Natrium- oder Ammoniumsalze, Alkylarylsulfonate, Sulfonate von Naphthalin und Naphthalinkondensaten, Sulfosuccinate und Anlagerungsprodukte von Ethylenoxid und/oder Propylenoxid an Fettalkohole, mehrwertige Alkohole, Amine oder Carbonsäuren. Besonders wirksame Co-Emulgatoren sind sulfierte Alkyldiphenyloxide, insbesondere bis-sulfierte Alkyldiphenyloxide wie bis-sulfiertes Dodecyldiphenyloxid.

Die Herstellung der bevorzugten Entschäumerdispersionen erfolgt beispielsweise so, daß man zunächst die Komponenten aufschmilzt, die die Ölphase bilden, sie dann in Wasser emulgiert, ein Säuregruppen enthaltendes, wasserlösliches, amphiphiles Copolymerisat oder Salz davon und mindestens einen der oben beschriebenen üblichen Co-Emulgatoren der noch heißen Emulsion, wenn die emulgierten Öltröpfchen noch flüssig sind, zusetzt und die Öl-in-Wasser-Emulsion unter Bildung einer Öl-in-Wasser-Dispersion abkühlt. Die genannten Stabilisatoren können jedoch auch nach dem Abkühlen der Öl-in-Wasser-Emulsion, wenn die Öltröpfchen fest geworden sind, der Entschäumer-Dispersion zugesetzt werden.

Eine Verfahrensvariante zur Herstellung besonders lagerstabiler Entschäumer-Dispersionen besteht darin, daß man die geschmolzene Ölphase in einer wäßrigen Lösung eines Säuregruppen enthaltenden, wasserlöslichen, amphiphilen Copolymerisats emulgiert und mindestens einen Co-Emulgator nach dem Emulgieren zur heißen Öl-in-Wasser-Emulsion oder nach dem Abkühlen auf beispielsweise Raumtemperatur zur Entschäumer-Dispersion zusetzt. Wie sich gezeigt hat, neigen Entschäumer-Dispersionen, die außer dem erfindungsgemäß zu verwendenden Stabilisator noch mindestens einen Co-Emulgator enthalten, noch weniger zum Verdicken bzw. Aufrahmen als diejenigen Entschäumer-Dispersionen, die nur den erfindungsgemäß einzusetzenden Stabilisator enthalten.

Die erfindungsgemäßen Entschäumer und/oder Entlüfter enthalten mindestens ein amphiphiles Copolymerisat aus

- (a) hydrophoben monoethylenisch ungesättigten Monomeren und
- (b) monoethylenisch ungesättigten Carbonsäuren, monoethylenisch ungesättigten Sulfonsäuren, monoethylenisch ungesättigten Phosphonsäuren oder deren Mischungen.

Geeignete hydrophobe monoethylenisch ungesättigte Monomere

- (a) sind beispielsweise Styrol, Methylstyrol, Ethylstyrol, Acrylnitril, Methacrylnitril, C₂- bis C₁₈-Olefine, Ester aus monoethylenisch ungesättigten C₃- bis C₅-Carbonsäuren und einwertigen Alkoholen, Vinylalkylether, Vinylester oder deren Mischungen. Aus dieser Gruppe von Monomeren verwendet man vorzugsweise Isobuten, Diisobuten, Styrol und Acrylsäureester wie Ethylacrylat, Isopropylacrylat, n-Butylacrylat und sec.-Butylacrylat.

Die amphiphilen Copolymerisate enthalten als hydrophile Monomere

- (b) vorzugsweise Acrylsäure, Methacrylsäure, Maleinsäure, Maleinsäureanhydrid, Itaconsäure, Vinylsulfonsäure, 2-Acrylamidomethylpropansulfonsäure, Styrolsulfonsäure, Vinylphosphonsäure oder deren Mischungen in einpolymerisierter Form.

Sofern die amphiphilen Copolymerisate in Form der freien Säure nicht ausreichend wasserlöslich sind, werden sie in Form von wasserlöslichen Salzen eingesetzt, z.B. verwendet man die entsprechenden Alkalimetall-, Erdalkalimetall- und Ammoniumsalze. Diese Salze werden beispielsweise durch partielle oder vollständige Neutralisation der freien Säuregruppen der amphiphilen Copolymerisate mit Basen hergestellt, z.B. verwendet man zur

Neutralisation Natronlauge, Kalilauge, Magnesiumoxid, Ammoniak oder Amine wie Triethanolamin, Ethanolamin, Morpholin, Triethylamin oder Butylamin. Vorzugsweise werden die Säuregruppen der amphiphilen Copolymerisate mit Ammoniak oder Natronlauge neutralisiert. Die Molmasse der amphiphilen Copolymerisate beträgt beispielsweise 1000 bis 100 000 und liegt vorzugsweise in dem Bereich von 1500 bis 10 000. Die Säurezahlen der amphiphilen Copolymerisate betragen beispielsweise 50 bis 500, vorzugsweise 150 bis 300 mg KOH/g Polymer.

10

Die erfindungsgemäßen Entschäumer und/oder Entlüfter enthalten 0,01 bis 3, vorzugsweise 0,1 bis 1 Gew.-% eines amphiphilen Copolymerisates oder eines wasserlöslichen Salzes eines solchen Copolymerisates. Besonders bevorzugt sind solche Entschäumer und/oder Entlüfter, die mit amphiphilen Copolymerisaten stabilisiert sind, wobei die Copolymerisate

(a) 95 bis 50 Gew.-% Isobuten, Diisobuten, Styrol oder deren Mischungen und

20

(b) 5 bis 50 Gew.-% Acrylsäure, Methacrylsäure, Maleinsäure, Halbester von Maleinsäure oder deren Mischungen

einpolymerisiert enthalten. Besonders bevorzugt werden Copolymerisate eingesetzt, die

25

(a) 65 bis 85 Gew.-% Styrol,

(b) 35 bis 15 Gew.-% Acrylsäure und gegebenenfalls

30

(c) zusätzlich weitere Monomere

einpolymerisiert enthalten. Die Copolymerisate können gegebenenfalls als weitere Monomere (c) Einheiten von Maleinsäurehalb-
35 stern einpolymerisiert enthalten. Solche Copolymerisate sind beispielsweise dadurch erhältlich, daß man Copolymerisate aus Styrol, Diisobuten oder Isobuten oder deren Mischungen mit Maleinsäureanhydrid in Abwesenheit von Wasser copolymerisiert und die Copolymerisate im Anschluß an die Polymerisation mit Alkoholen umsetzt, wobei man pro Mol Anhydridgruppen im Copolymerisat 5
40 bis 50 Mol-% eines einwertigen Alkohols einsetzt. Geeignete Alkohole sind beispielsweise Methanol, Ethanol, n-Propanol, Isopropanol, n-Butanol, Isobutanol und tert.-Butanol. Man kann jedoch auch die Anhydridgruppen der Copolymerisate mit mehrwertigen
45 Alkoholen wie Glykol oder Glycerin umsetzen. Hierbei wird die Reaktion jedoch nur soweit geführt, daß nur eine OH-Gruppe des mehrwertigen Alkohols mit der Anhydridgruppe reagiert. Sofern die

Anhydridgruppen der Copolymerisate nicht vollständig mit Alkoholen umgesetzt werden, erfolgt die Ringöffnung der nicht mit Alkoholen umgesetzten Anhydridgruppen durch Zugabe von Wasser.

- 5 Gegenstand der Erfindung ist außerdem die Verwendung von Säuregruppen aufweisenden wasserlöslichen amphiphilen Copolymerisaten oder deren wasserlöslichen Salzen als Stabilisator für Entschäumer und/oder Entlüfter auf der Basis von Öl-in-Wasser-Dispersionen. Obwohl die amphiphilen Copolymerisate keine Netzmittel sind,
10 stabilisieren sie die Entschäumer-Dispersionen und gestatten so die Herstellung lagerstabiler Entschäumer und/oder Entlüfter auf Basis von Öl-in-Wasser-Dispersionen.

- Die erfindungsgemäßen Entschäumer und/oder Entlüfter sind in
15 wäßrigen Systemen, die zum Schäumen neigen, sowohl bei Raumtemperatur als auch bei höheren Temperaturen, z.B. bei Temperaturen oberhalb von 40°C, sehr wirksam. Sie werden vorzugsweise als Entschäumer und/oder Entlüfter zur Schaumbekämpfung von zur Schaumbildung neigenden wäßrigen Medien beispielsweise in der
20 Nahrungsmittelindustrie, der Stärkeindustrie und in Kläranlagen eingesetzt. Von besonderem Interesse ist jedoch die Verwendung der Entschäumer und/oder Entlüfter zur Schaumbekämpfung bei der Zellstoffkochung, Zellstoffwäsche, der Mahlung von Papierstoff, der Papierherstellung und der Dispergierung von Pigmenten für die
25 Papierherstellung. Bei diesen Prozessen liegt die Temperatur des zu entschäumenden wäßrigen Mediums meistens oberhalb von 40°C, z.B. in dem Temperaturbereich von 45 bis 75°C. Die erfindungsgemäßen Mischungen auf Basis von Öl-in-Wasser-Dispersionen wirken als Entschäumer und als Entlüfter. Sie werden auch mit Vorteil
30 bei der Masse- und Oberflächenleimung von Papier eingesetzt. Beim Einsatz dieser Mischungen in Papierstoffsuspensionen steht beispielsweise ihre entlüftende Wirkung im Vordergrund. Bezogen auf 100 Gew.-Teile Papierstoff in einem schaumstoffbildenden Medium verwendet man beispielsweise bis zu 0,5, vorzugsweise 0,02
35 bis 0,3 Gew.-% der Entlüfter.

Die in den Beispielen angegebenen Teile sind Gew.-Teile. Die Prozentangaben beziehen sich auf das Gewicht, sofern nicht etwas anderes aus den Angaben in den Beispielen hervorgeht.

40

- Die Aufrahmtendenz der Dispersionen wird mit den sogenannten Zentrifugentest bestimmt. Dazu wird die Dispersion in ein 97 mm langes Zentrifugenglas bis zu einer Höhe von 75 mm gegossen und 30 Min bei 5 000 U/min zentrifugiert. Je größer die unten abge-
45 trennte Menge an Wasser ist, desto geringer die Stabilität der

Dispersion. Gemessen wird die Höhe vom Boden des Zentrifugenglases bis zur Fettphasefront.

Die entlüftende Wirkung wird mit Hilfe eines Sonica-Meßgerätes bestimmt, wobei man zu einer 0,38 %igen Papierstoffsuspension bei 40°C genau soviel zugibt, daß sich eine Konzentration von 5 ppm an Entschäumer, bezogen auf die Fettphase (Wirksubstanz) ergibt. Man mißt den Luftgehalt kontinuierlich mittels Ultraschallabschwächung vor der Dosierung der Entschäumer und während der ersten 5 Minuten nach der Dosierung. Der Luftgehalt nimmt zunächst ab und steigt gegen Ende der Messung wieder an. In den Tabellen ist jeweils der minimale Luftgehalt der Papierstoffsuspension in Vol.-% angegeben. Diese Meßmethode ist beschrieben in TAPPI Journal, Vo. 71, 65-69 (1988).

15

Die genannte Papierstoffsuspension wurde in allen Beispielen und Vergleichsbeispielen verwendet. Sie enthielt vor Zugabe eines Entlüfters 1,44 Vol.-% Luft. In den Tabellen der Beispiele ist unter der Rubrik entlüftende Wirkung der Gehalt an Luft in 20 Vol.-% nach Dosierung der Entlüfter angegeben. Je kleiner diese Zahl ist, um so wirksamer ist der Entlüfter.

Beispiel 1

25 Mit Hilfe eines Ultraturrax und eines Hochdruckhomogenisators der Fa. APV Gaulin GmbH wird eine Öl-in-Wasser-Emulsion hergestellt, bei der die Ölphase zu 27,3 Gew.-% am Aufbau der Dispersion beteiligt ist und eine mittlere Teilchengröße von 0,9 bis 10 µm hat.

30

Die Ölphase besteht aus folgenden Komponenten:

- (a) 552 Teile eines Fettalkoholgemisches von C₁₂- bis C₂₄-Alkoholen,
- 35 (b) 48 Teile eines Polyglycerinesters, der erhältlich ist durch Verestern eines Polyglyceringemisches aus 27% Diglycerin, 44% Triglycerin, 19% Tetraglycerin und 10% höher kondensierten Polyglycerinen
- (c) 218,4 Teile Glycerintriestern von C₁₆- bis C₁₈-Fettsäuren

40

Die Wasserphase besteht aus:

- 2 200 Teilen vollentsalztem Wasser,
- 15 Teilen einer 39 %igen wäßrigen, ammoniakalischen Lösung eines
- 45 amphiphilen Copolymerisats aus 27,6 Teilen Acrylsäure und 72,4 Teilen Styrol mit einer Säurezahl von 225 und einer Molmasse

5 000 (erhältlich unter der Bezeichnung Joncryl® 680, S.C. Johnson Polymer).

Die Komponenten (a) bis (c) werden zunächst auf eine Temperatur von 90°C erhitzt und dann in die auf 95 °C erhitzte wässrige Phase unter hoher Scherung mit einem Ultraturrax während 2 Minuten emulgiert. Diese Emulsion wird dann bei Drücken zwischen 10 und 60 bar mittels eines Hochdruckhomogenisators emulgiert und sofort nach der Emulgierung mit einem Eisbad auf Raumtemperatur abge-
 10 kühlt. Die so erhältlichen Dispersionen haben die in Tabelle 1 angegebenen Eigenschaften. Die Viskosität wurde unmittelbar nach der Herstellung der Dispersionen in einem Brookfield-Viskosimeter gemessen.

15 Tabelle 1

Druck [bar]	Viskosität bei 20°C [mPas]	Entlüf- tende Wirkung % in Vol-% Luft	Zentrifu- gen-Test 5 000 U/min in mm	mittlere Teilchengrö- ßenvertei- lung/Fraunho- ferbeugung [µm]	Lager- stabilität +30°C/+5°C 1 Monat
10	20	0,26	1,3	3,1	gering zweiphasig
20	20	0,27	0,7	1,95	homogen
40	20	0,34	0,7	1,55	homogen
60	20	0,38	0,7	1,3	homogen

Alle Dispersionen zeigten nach einer Lagerzeit von 1 Monat keinen
 30 nennenswerten Viskositätsaufbau.

Durch Zugabe von 15 Teilen einer 45 %igen wässrigen Lösung eines Co-Emulgators auf Basis eines bis-sulfierten Dodecyldiphenyloxids läßt sich die Langzeitstabilität und insbesondere ein Viskosi-
 35 tätsaufbau unter Scherbedingungen verhindern.

Vergleichsbeispiel 1:

Mit Hilfe eines Ultraturrax und eines Hochdruckhomogenisators der
 40 Fa. APV wird eine Öl-in-Wasser-Emulsion hergestellt, bei der die Ölphase zu 27,3 Gew.-% am Aufbau der Dispersion beteiligt ist und eine mittlere Teilchengröße von 0,9 bis 10 µm hat.

Die Ölphase besteht aus folgenden Komponenten:

- (a) 552 Teilen eines Fettalkoholgemisches von C₁₂- bis C₂₄-Alkoholen,
- 5 (b) 48 Teilen eines Polyglycerinesters, der erhältlich ist durch Verestern eines Polyglyceringemisches aus 27% Diglycerin, 44% Triglycerin, 19% Tetraglycerin und 10% höher kondensierten Polyglycerinen und
- 10 (c) 218,4 Teilen Glycerintriestern von C₁₆- bis C₁₈-Fettsäuren

Die Wasserphase besteht aus:

- 15 2 200 Teilen vollentsalztem Wasser,
40 Teilen einer 45 %igen wässrigen Lösung eines bis-sulfierten Dodecyldiphenyloxids sowie 10 Teilen eines Additionsprodukts von 12 mol Ethylenoxid an 1 mol eines C₁₃-Alkohols.
- 20 Die Komponenten (a) bis (c) werden zunächst auf eine Temperatur von 90°C erhitzt und dann in eine 95°C heiße wässrige Phase unter hoher Scherung durch einen Ultraturrax während 2 Minuten emulgiert. Diese Emulsion wird dann bei Drücken zwischen 10 und 60 bar mittels eines Hochdruckhomogenisators emulgiert und sofort
- 25 nach der Emulgierung mit einem Eisbad auf Raumtemperatur abgekühlt. Die so erhältlichen Emulsionen haben die in Tabelle 2 angegebenen Eigenschaften. Die Viskosität wurde unmittelbar nach der Herstellung in einem Brookfield-Viskosimeter gemessen.

30 Tabelle 2

Druck [bar]	Viskosität bei 20°C [mPas]	Entlüftende Wirkung in Vol-% Luft	Zentrifugen-Test 5 000 U/min in min	Teilchengrößen-Verteilung/Fraunhoferbeugung [µm]	Lagerstabilität +30°C/+5°C 1 Monat
10	200	0,27	15	4,1	rahmt auf
20	500	0,28	14	2,6	rahmt auf
40	Paste			5,3 **	
60	Paste			10,3 **	

** Die Teilchengrößenverteilungen wurden mit Fraunhoferbeugung gemessen und sind bimodal mit Gaußskurven bei niedrigen und bei höheren Teilchengrößen.

Vergleichsbeispiel 2:

Mit Hilfe eines Ultraturrax wird eine Öl-in-Wasser-Emulsion hergestellt, bei der die Ölphase zu 27,3 Gew.-% am Aufbau der Dispersion beteiligt ist und eine mittlere Teilchengröße von 0,9 bis 10 µm hat.

Die Ölphase besteht aus folgenden Komponenten:

- (a) 92 Teilen eines Fettalkoholgemisches von C₁₂- bis C₂₄-Alkoholen
- (b) 8 Teilen eines Polyglycerinesters, der erhältlich ist durch Verestern eines Polyglyceringemisches aus 27% Diglycerin, 44% Triglycerin, 19% Tetraglycerin und 10% höher kondensierten Polyglycerinen und
- (c) 28 Teilen Glycerintriestern von C₁₆- bis C₁₈-Fettsäuren
- (d) 8,4 Teile Behenylalkohol (C₂₀-C₂₄-Alkohol).

Die Wasserphase besteht aus:

360 Teilen vollentsalztem Wasser,
0,17 Teilen einer 45%igen wässrigen Lösung eines bis-sulfierten Dodecyldiphenyloxids sowie 0,08 Teilen eines Additionsprodukts von 13 mol Ethylenoxid an 1 mol eines C₁₃-Alkohols.

Die Komponenten (a) bis (c) werden zunächst auf eine Temperatur von 90°C erhitzt und dann in eine 95°C warme wässrige Phase unter hoher Scherung durch einen Ultraturrax während 60 Sekunden emulgiert und sofort nach der Emulgierung mit einem Eisbad auf Raumtemperatur abgekühlt. Die so erhältliche Emulsion hat die angegebenen Eigenschaften. Die Viskosität wurde unmittelbar nach der Herstellung gemessen.

Tabelle 3

Viskosität bei 20°C	Entlüftende Wirkung in Vol.-%	Zentrifugentest Füllhöhe 75 mm 5 000 U/min	mittlere Teilchengrößenverteilung/Fraunhoferbeugung [µm]	Lagerstabilität +30°C/+5°C 1 Monat
50 mPas	0,29	15 mm	4,7	aufgerahmt

Beispiel 2:

Mit Hilfe eines Ultraturrax wird eine Öl-in-Wasser-Emulsion hergestellt, bei der die Ölphase zu 50 Gew.-% am Aufbau der Dispersion beteiligt ist und eine mittlere Teilchengröße von 3,3 µm hat.

Die Ölphase besteht aus folgenden Komponenten:

- 10 (a) 205,6 Teilen eines Fettalkoholgemisches von C₁₂- bis C₂₄-Alkoholen
- (b) 8,0 Teilen eines Polyglycerinesters, der erhältlich ist durch Verestern eines Polyglyceringemisches aus 27% Diglycerin, 44% Triglycerin, 19% Tetraglycerin und 10% höher kondensierten Polyglycerinen und
- 15 (c) 36,4 Teilen Glycerintriestern von C₁₆- bis C₁₈-Fettsäuren

20 Die Wasserphase besteht aus:

- 270 Teilen vollentsalztem Wasser,
15,2 Teilen einer 39%igen wässrigen, ammoniakalischen Lösung eines amphiphilen Copolymerisats aus 25 Teilen Acrylsäure und
- 25 75 Teilen Styrol (erhältlich unter der Bezeichnung Joncryl® L679, S.C. Johnson Polymer).

Die Komponenten (a) bis (c) werden zunächst auf eine Temperatur von 90°C erhitzt und dann in eine 95°C warme wässrige Phase unter hoher Scherung durch einen Ultraturrax während 60 Sekunden emulgiert und sofort nach der Emulgierung mit einem Eisbad auf Raumtemperatur abgekühlt. Die so erhältliche Emulsion hat die angegebenen Eigenschaften. Die Viskosität wurde unmittelbar nach der Herstellung gemessen.

35

Tabelle 4

40	Viskosität bei 20°C	Entluf- tende Wirkung in Vol.-%	Zentrifugen- test Füll- höhe 75 mm 5 000 U/min	Teilchengrö- ßenvertei- lung/Fraun- hoferbeugung	Lager- stabilität +30°C/+5°C 1 Monat
	2000 mPas	0,3	5 mm	3,3 µm	zähflüssig

45

Patentansprüche

1. Entschäumer und/oder Entlüfter auf der Basis von Öl-in-Wasser-Dispersionen, die in der hydrophoben Öl-Phase mindestens eine als Entschäumer und/oder Entlüfter wirksame Verbindung und gegebenenfalls weitere Bestandteile enthalten, dadurch gekennzeichnet, daß die Öl-in-Wasser-Dispersionen 0,01 bis 3 Gew.-% eines Säuregruppen aufweisenden, wasserlöslichen, amphiphilen Copolymerisats oder eines wasserlöslichen Salzes davon als Stabilisator enthalten.
5
10
2. Entschäumer und/oder Entlüfter nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß sie als Stabilisator mindestens ein Copolymerisat aus
15
 - (a) hydrophoben monoethylenisch ungesättigten Monomeren und
 - (b) monoethylenisch ungesättigten Carbonsäuren, monoethylenisch ungesättigten Sulfonsäuren, monoethylenisch ungesättigten Phosphonsäuren oder deren Mischungen enthalten.
20
3. Entschäumer und/oder Entlüfter nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß die amphiphilen Copolymerisate als hydrophobe monoethylenisch ungesättigte Monomere (a) Styrol, Methylstyrol, Ethylstyrol, Acrylnitril, Methacrylnitril, C₂-bis C₁₈-Olefine, Ester aus monoethylenisch ungesättigten C₃-bis C₅-Carbonsäuren und einwertigen Alkoholen, Vinylalkylethern, Vinylestern oder deren Mischungen einpolymerisiert enthalten.
25
30
4. Entschäumer und/oder Entlüfter nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß die Copolymerisate als hydrophile Monomere (b) Acrylsäure, Methacrylsäure, Maleinsäure, Maleinsäureanhydrid, Itaconsäure, Vinylsulfonsäure, 2-Acrylamidomethylpropansulfonsäure, Styrolsulfonsäure, Vinylphosphonsäure oder deren Mischungen einpolymerisiert enthalten.
35
5. Entschäumer und/oder Entlüfter nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß die Molmasse der amphiphilen Copolymerisate 1000 bis 100 000 beträgt.
40
6. Entschäumer und/oder Entlüfter nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß die Molmasse der amphiphilen Copolymerisate 1500 bis 10 000 beträgt.
45

7. Entschäumer und/oder Entlüfter nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß sie 0,1 bis 1 Gew.-% eines amphiphilen Copolymerisats oder eines wasserlöslichen Salzes eines solchen Copolymerisats enthalten.
- 5
8. Entschäumer und/oder Entlüfter nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß die Copolymerisate
- 10
- (a) 95 bis 50 Gew.-% Isobuten, Diisobuten, Styrol oder deren Mischungen und
- (b) 5 bis 50 Gew.-% Acrylsäure, Methacrylsäure, Maleinsäure, Halbester von Maleinsäure oder deren Mischungen
- 15
- einpolymerisiert enthalten.
9. Entschäumer und/oder Entlüfter nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß die Copolymerisate
- 20
- (a) 90 bis 50 Gew.-% Styrol,
- (b) 10 bis 50 Gew.-% Acrylsäure und gegebenenfalls
- (c) zusätzlich weitere Monomere
- einpolymerisiert enthalten.
- 25
10. Entschäumer und/oder Entlüfter nach einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß die Copolymerisate als weitere Monomere Einheiten von Maleinsäurehalbestern einpolymerisiert enthalten.
- 30
11. Verwendung von Säuregruppen aufweisenden, wasserlöslichen, amphiphilen Copolymerisaten oder deren wasserlöslichen Salzen als Stabilisator für Entschäumer und/oder Entlüfter auf der Basis von Öl-in-Wasser-Dispersionen.
- 35
12. Verwendung der Entschäumer und/oder Entlüfter nach den Ansprüchen 1 bis 10 bei der Papierherstellung, der Zellstoffkochung, der Zellstoffwäsche, der Mahlung von Papierstoff und der Dispergierung von Pigmenten für die Papierherstellung zum
- 40
- Entschäumen und/oder Entlüften der wäßrigen Medien.
13. Verwendung der Entschäumer und/oder Entlüfter nach Anspruch 12, dadurch gekennzeichnet, daß man sie bei der Masse- und
- 45
- Oberflächenleimung von Papier einsetzt.

14. Verwendung der Entschäumer und/oder Entlüfter nach Anspruch 12, dadurch gekennzeichnet, daß man sie bei der Papierherstellung in wäßrigen Systemen verwendet, deren Temperatur oberhalb von 40°C betragen.

5

10

15

20

25

30

35

40

45

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 99/05168

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 D21H21/12 D21C3/28 B01D19/04

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 D21H D21C B01D

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	EP 0 732 134 A (BASF AG) 18 September 1996 (1996-09-18) cited in the application column 1, line 3 - line 13 column 6, line 4 - line 15 ---	1, 11, 12
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 013, no. 556 (C-664), 11 December 1989 (1989-12-11) & JP 01 229897 A (HARIMA CHEM INC), 13 September 1989 (1989-09-13) abstract ---	11
A	DE 32 24 528 A (BASF AG) 5 January 1984 (1984-01-05) page 6, line 17 - line 25 ---	1, 13
	--- -/--	

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

A document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

E earlier document but published on or after the international filing date

L document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

O document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

P document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

T later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

X document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

Y document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

& document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

20 September 1999

Date of mailing of the international search report

08/10/1999

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Hilgenga, K

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 99/05168

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	EP 0 149 812 A (BASF AKTIENGESELLSCHAFT) 31 July 1985 (1985-07-31) cited in the application	
A	EP 0 597 320 A (TH. GOLDSCHMIDT AG) 18 May 1994 (1994-05-18)	

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 99/05168

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 0732134 A	18-09-1996	DE 19508938 A	19-09-1996
		AU 701130 B	21-01-1999
		AU 4800996 A	26-09-1996
		CA 2171489 A	14-09-1996
		JP 8257305 A	08-10-1996
		US 5744066 A	28-04-1998
JP 01229897 A	13-09-1989	JP 2657510 B	24-09-1997
DE 3224528 A	05-01-1984	NONE	
EP 149812 A	31-07-1985	DE 3401695 A	01-08-1985
		AT 64688 T	15-07-1991
		CA 1239327 A	19-07-1988
		JP 1970319 C	18-09-1995
		JP 6104165 B	21-12-1994
		JP 60156516 A	16-08-1985
		US 4664844 A	12-05-1987
EP 597320 A	18-05-1994	DE 4237754 C	13-01-1994
		DE 59303565 D	02-10-1996
		ES 2091538 T	01-11-1996

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 99/05168

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

IPK 7 D21H21/12 D21C3/28 B01D19/04

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 D21H D21C B01D

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	EP 0 732 134 A (BASF AG) 18. September 1996 (1996-09-18) in der Anmeldung erwähnt Spalte 1, Zeile 3 - Zeile 13 Spalte 6, Zeile 4 - Zeile 15	1, 11, 12
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 013, no. 556 (C-664), 11. Dezember 1989 (1989-12-11) & JP 01 229897 A (HARIMA CHEM INC), 13. September 1989 (1989-09-13) Zusammenfassung	11
A	DE 32 24 528 A (BASF AG) 5. Januar 1984 (1984-01-05) Seite 6, Zeile 17 - Zeile 25	1, 13

-/-



Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen



Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

20. September 1999

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

08/10/1999

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde

Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl.
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Hilgenga, K

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 99/05168

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	EP 0 149 812 A (BASF AKTIENGESELLSCHAFT) 31. Juli 1985 (1985-07-31) in der Anmeldung erwähnt -----	
A	EP 0 597 320 A (TH. GOLDSCHMIDT AG) 18. Mai 1994 (1994-05-18) -----	

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 99/05168

Im Recherchenbericht angeführtes Patentedokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP 0732134 A	18-09-1996	DE 19508938 A	19-09-1996
		AU 701130 B	21-01-1999
		AU 4800996 A	26-09-1996
		CA 2171489 A	14-09-1996
		JP 8257305 A	08-10-1996
		US 5744066 A	28-04-1998
JP 01229897 A	13-09-1989	JP 2657510 B	24-09-1997
DE 3224528 A	05-01-1984	KEINE	
EP 149812 A	31-07-1985	DE 3401695 A	01-08-1985
		AT 64688 T	15-07-1991
		CA 1239327 A	19-07-1988
		JP 1970319 C	18-09-1995
		JP 6104165 B	21-12-1994
		JP 60156516 A	16-08-1985
		US 4664844 A	12-05-1987
EP 597320 A	18-05-1994	DE 4237754 C	13-01-1994
		DE 59303565 D	02-10-1996
		ES 2091538 T	01-11-1996